

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-3067

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月6日

C 04 B 35/16  
B 01 J 35/04

A-7412-4G  
P-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 コージェライトハニカム構造体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭62-283127

⑰ 出 願 昭62(1987)11月11日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)2月12日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-28364

㉑ 発 明 者 原 田 節 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町3丁目9番地 日本碍子北家  
族アパート32号  
㉒ 発 明 者 浜 中 俊 行 三重県鈴鹿市南若松町429-50番地  
㉓ 発 明 者 浜 口 邦 和 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地 日本碍子南家  
族アパート408号  
㉔ 発 明 者 浅 見 誠 一 愛知県岡崎市本宿町字上トコサフ1番110  
㉕ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
㉖ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 コージェライトハニカム構造体  
及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 主成分の化学組成が  $\text{SiO}_2$  42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30~45重量%、 $\text{MgO}$  12~16重量%で、結晶相の主成分がコージェライトから成るハニカム構造体で、気孔率が30%を超え42%以下であって、ハニカム構造の流路方向の40~800℃の間の熱膨脹係数が  $0.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下、流路に垂直な方向の40~800℃の間の熱膨脹係数が  $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする低膨脹コージェライトハニカム構造体。
- ハニカム構造の流路方向の40~800℃の間の熱膨脹係数が  $0.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下である特許請求の範囲第1項記載の低膨脹コージェライトハニカム構造体。
- コージェライト結晶のC軸品出方向が同方向に並んだ最大径が  $20 \mu\text{m}$  以上のコージェ

イト集合体(ドメイン)を有する特許請求の範囲第1項記載の低膨脹コージェライトハニカム構造体。

- コージェライト結晶のC軸方向の平均長さが  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  で、80%以上のコージェライト結晶のC軸/A軸長さ比(アスペクト比)が1.5以上である特許請求の範囲第1項記載の低膨脹コージェライトハニカム構造体。
- マイクロクラックがドメイン構造内コージェライト結晶のC軸方向にそって進展している特許請求の範囲第1項記載の低膨脹コージェライトハニカム構造体。
- ハニカム壁面(ハニカム押出方向平行面)のコージェライト結晶1比

$$I = \frac{I(110)}{I(110) + I(002)} \text{ が } 0.78 \text{ 以上である特}$$

許請求の範囲第1項記載の低膨脹コージェライトハニカム構造体。

- 主成分の化学組成が  $\text{SiO}_2$  42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30~45重量%、 $\text{MgO}$  12~16重量%とな

るように平均粒子径  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  のタルク、平均粒子径  $2 \mu\text{m}$  以下のアルミナ、平均粒子径  $15 \mu\text{m}$  以下の高純度非晶質シリカ及び他のコーゼライト化原料を調合し、この調合物に可塑化剤及び有機結合剤を加えて混合、混練して可塑化した変形可能なパッチとし、この可塑化したパッチを押出し成形法により成形後乾燥し、次いでこの乾燥物を  $1350 \sim 1440$  °C の温度にて焼成することを特徴とする低膨脹コーゼライトハニカム構造体の製造方法。

8. コーゼライト化原料のうち  $\text{Na}_2\text{O}$  が  $0.12$  重量%以下であるアルミナを用いる特許請求の範囲第7項記載の低膨脹コーゼライトハニカム構造体の製造方法。

9. コーゼライト化原料のうち平均粒子径  $2 \mu\text{m}$  以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第7項記載の低膨脹コーゼライトハニカム構造体の製造方法。

10. コーゼライト化原料のうち平均粒子径  $7 \sim 50 \mu\text{m}$  のタルクを用いる特許請求の範囲第

カム構造体内に生じる温度差により引き起こされる熱応力に耐える高い耐熱衝撃性が要求されており、特に今日触媒活性向上のためエンジン近傍への設置および高速運転に伴いその要求が強い。

この耐熱衝撃性は急熱急冷耐久温度差で表わされ、その耐久温度差はハニカムの特性のうち熱膨脹係数に逆比例することが判明しており、熱膨脹係数が小さいほどその耐久温度差が大きく、ハニカム構造体においては特に流路に垂直な方向（第4図B軸）の寄与率が大きいたことが知られている。

従来、コーゼライトセラミックスが低膨脹性を示すことは公知であり、例えば米国特許第3,885,977号明細書（対応日本出願：特開昭50-75611号公報）に開示されているように、 $25 \sim 1000$  °C の間での熱膨脹係数が少なくとも一方向で  $11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  より小さい配向したコーゼライトセラミックスが示されており、そこではこの配向性を起させる原因として板状粘土、積層粘土に起因する平面的配向を記述しており、その中でシリカ原料を用いた  $25 \sim 1000$  °C の間で  $0.56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

7項記載の低膨脹コーゼライトハニカム構造体の製造方法。

11. コーゼライト化原料のうち高純度非晶質シリカの添加量が  $8 \sim 20$  重量%である特許請求の範囲第7項記載の低膨脹コーゼライトハニカム構造体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明はコーゼライトハニカム構造触媒担体、特に自動車排ガスの浄化用触媒担体に用いられる低膨脹で耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体及びその製造方法に関するものである。

（従来の技術及びその問題点）

近年工業技術の進歩に伴い、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた材料の要望が増加している。特に自動車排ガス浄化装置に用いるセラミックハニカム触媒担体においては、耐熱衝撃性は重要な特性の一つであり、排気ガス中の未燃焼炭化水素、一酸化炭素の触媒反応による急激な発熱やエンジン始動停止時の急熱、急冷により温度変化を受け、ハニ

カの低膨脹性を示す組成が開示されている。

一方、ここでのシリカ使用系での特徴としてその実施例にも示されているように、A軸熱膨脹係数  $0.62 \sim 0.78 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  に比べてB軸熱膨脹係数が  $1.01 \sim 1.08 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と大となり、実質的に耐熱衝撃性に寄与するB軸熱膨脹係数の低膨脹化が達成できない問題点があった。

また、米国特許第3,950,175号明細書（特開昭50-75612号公報）には、原料中のタルク又は粘土の一部又は全量をパイロフェライト、カイアナイト、石英、溶融シリカのようなシリカ又はシリカアルミナ源原料によって置換することにより、少なくとも20%の  $10 \mu\text{m}$  より大きな径の開孔を有するコーゼライト系多孔質セラミックスが得られることが開示されている。

一方、この中でシリカ原料として溶融シリカを使用した  $10 \mu\text{m}$  以上の大気孔を多数有する組成を開示しているが、低膨脹化に関する記載はなく、B軸熱膨脹係数の低膨脹化は達成できなかった。

さらに、特公昭57-28390号公報には、タルク平

均粒子径を5~150  $\mu\text{m}$  にすることにより25~1000℃の間で  $1.6 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  以下の低膨脹が得られることが開示されているが、25~1000℃の間で  $0.9 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  未満の低膨脹を示す組成の記載は一切なく、A軸およびB軸方向の熱膨脹係数をさらに低膨脹化することはできなかった。

さらにまた、発明者の先願である特願昭61-183904には、気孔率30%以下の緻密化を目的として、5  $\mu\text{m}$  以下の微粒タルクの使用をベースとした高純度非晶質シリカと微粒アルミナの組合わせを示しているが、40~800℃の間で  $0.3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  未満の低膨脹は得られていない。本願発明は気孔率が30%を超え42%以下の範囲でA軸およびB軸方向の熱膨脹係数をさらに低膨脹化したものである。

本発明の目的は上述した不具合を解消して、従来のコーゼライトハニカム構造体のA軸、B軸熱膨脹係数の低膨脹化を図ることにより、耐熱性、耐熱衝撃性に優れたコーゼライトハニカム構造体を得ることができるコーゼライトハニカム構

造体及びその製造方法を提供しようとするものである。

（問題点を解決するための手段）

本発明のコーゼライトハニカム構造体は、主成分の化学組成が  $\text{SiO}_2$  42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30~45重量%、 $\text{MgO}$  12~16重量%で、結晶相の主成分がコーゼライトから成るハニカム構造体で、気孔率が30%を超え42%以下であって、ハニカム構造の流路方向（第4図A軸）の40~800℃の間の熱膨脹係数が  $0.3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  以下、流路に垂直な方向（第4図B軸）の40~800℃の間の熱膨脹係数が  $0.5 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とするものである。

また、本発明のコーゼライトハニカム構造体の製造方法は、主成分の化学組成が  $\text{SiO}_2$  42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30~45重量%、 $\text{MgO}$  12~16重量%となるように平均粒子径5~100  $\mu\text{m}$  のタルク、平均粒子径2  $\mu\text{m}$  以下のアルミナ、平均粒子径15  $\mu\text{m}$  以下の高純度非晶質シリカ及び他のコーゼライト化原料を調合し、この調合物に可塑化剤及

び有機結合剤を加えて混合、混練して可塑化した変形可能なバッチとし、この可塑化したバッチを押出し成形法により成形後乾燥し、次いでこの乾燥物を1350~1440℃の温度にて焼成することを中心とするものである。

#### （作用）

上述した構成において低膨脹化が達成できるのは、高純度非晶質シリカの使用により反応系態がタルク、カオリン、アルミナ系のコーゼライト化反応系態と大きく異なりコーゼライト晶出段階が高温側に移行し、好ましいコーゼライト結晶配向すなわちコーゼライト結晶のC軸晶出方向が同方向に並んだ最大径20  $\mu\text{m}$  以上のドメインを得ることができるためである。さらに、コーゼライト結晶のC軸方向の平均長さが1~5  $\mu\text{m}$  で80%以上のコーゼライト結晶のC軸/A軸のアスペクト比が1.5以上の自形のコーゼライト結晶が著しく発達した微構造が得られる。

さらにまた、この微構造の特徴としてマイクロクラックの量はタルク、カオリン、アルミナ系の

コーゼライト材料と大きく異なることはないが、マイクロクラックがドメイン構造内コーゼライト結晶のC軸方向にそって進展しているものが多く、正の膨脹をするコーゼライト結晶A軸、B軸方向の熱膨脹を吸収するためマイクロクラックの低膨脹化への寄与も大きくなることでハニカム構造体として低膨脹化するためと考えられる。

低膨脹化には、ハニカム構造体の化学組成が  $\text{SiO}_2$  にて42~56重量%好ましくは47~53重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  にて30~45重量%好ましくは32~38重量%、 $\text{MgO}$  にて12~16重量%好ましくは12.5~15重量%とすることが好適であり、不可避的に混入する成分例えば  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{KNaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を全体として2.5重量%以下含んでも良い。

結晶相は実質的にコーゼライト結晶から成ることが好ましく、コーゼライト結晶量として90重量%以上、他の含有結晶としてのムライト及びスピネル（サフィリンを含む）を含む。

触媒担体としての気孔率は、30%未満では触媒担持条件が悪化し、42%を超えると強度が低下す

るとともに触媒担持後の耐熱衝撃性が悪化するため、30%を超え42%以下と限定した。

熱膨脹係数は、A軸方向が $0.3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ を超え、B軸方向が $0.5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、それぞれ耐熱衝撃性が悪化するため、A軸方向 $0.3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下およびB軸方向 $0.5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下と限定した。なお、A軸方向の熱膨脹係数は $0.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるとさらに好ましい。

タルク粒度は、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ 未満であると熱膨脹係数が上昇し気孔率が低下するとともに、平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ を超えると熱膨脹係数および気孔率共に上昇するため、平均粒子径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ と限定した。なお、平均粒子径は $7 \sim 50 \mu\text{m}$ であると好ましい。

シリカの粒度は、平均粒子径が $15 \mu\text{m}$ を超えるとB軸方向の熱膨脹係数および気孔率が上昇するため平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ 以下と限定する。また、シリカの種類は、結晶質シリカであると熱膨脹係数が上昇し耐熱衝撃性が悪化するとともに、気孔率も上昇するため非晶質シリカを使用する。

表のNo.1～No.36の調合割合に従って調合し、メチルセルローズ添加後、混練し、押出し成形可能な坯土とした。

次いで、それぞれのバッチの坯土を公知の押出成形法により、リブ厚 $152 \mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数62個で四角セル形状を有する直径 $93\text{mm}$ 、高さ $100\text{mm}$ の円筒形ハニカム構造体に成形した。ハニカム構造体を乾燥後、第2表に示す最高温度で焼成し、焼結体の特性として、A、B軸の熱膨脹係数、気孔率、コージェライト結晶量、耐熱衝撃性の評価を実施した。評価結果も第2表に示す。

また、上述した結果から、第1図にA軸方向の熱膨脹係数と耐熱衝撃温度の関係、第2図にB軸方向の熱膨脹係数と耐熱衝撃温度の関係を示すとともに、第3図にNo.1～No.7のバッチにおいてのタルク平均粒子径とA、B軸方向の熱膨脹係数の関係とを比較しあわせて従来公知の特公昭57-28390号公報中第1図のタルク平均粒子径と熱膨脹係数の関係を示す。

なお、第1表中原料の平均粒子径は、タルク

アルミナ粒度は、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ を超えると熱膨脹係数が上昇するため、平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以下と限定した。なお、このアルミナとしては、No.0量0.12重量%以下のローソーダアルミナを使用するとより低膨脹化が可能となるため好ましい。

カオリン粒度は、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下であり、タルクの平均粒子径の1/3以下のものを使用するとコージェライト結晶の配向が促進され低膨脹化が達成できるため好ましい。

アルミナ原料として使用する水酸化アルミニウムは、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下であるとコージェライト結晶配向を促進し、低膨脹化に非常に効果があるため好ましい。

非晶質シリカの使用量は、8～20重量%であると低膨脹化に最も効果があるため好ましい。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例と比較例につきさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

第1表に示す化学分析値及び粒度の原料を第2

(A)、(B)、(C)についてはJIS標準法による乾式分離法により、またその他のものはX線沈降法によりマイクロメリティックス社のセディグラフにより測定した。

第 1 表

|   | 平均粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | ig. loss | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NgO  | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO+Na <sub>2</sub> O<br>+ K <sub>2</sub> O |
|---|----------------------------|----------|------------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|---|
| タ<br>ル<br>ク                               | (A)                        | 135      | 61.2             | 0.9                            | 30.9 | -                | 0.9                            | 0.3   |
|   | (B)                        | 100      | 61.3             | 0.9                            | 30.7 | -                | 0.9                            | 0.3   |
|   | (C)                        | 50       | 61.4             | 0.9                            | 30.7 | -                | 0.8                            | 0.3   |
|   | (D)                        | 13.0     | 61.0             | 1.2                            | 30.8 | -                | 0.9                            | 0.3   |
|   | (E)                        | 7.0      | 61.1             | 1.1                            | 30.8 | -                | 0.9                            | 0.3   |
|   | (F)                        | 5.0      | 60.9             | 1.2                            | 30.8 | -                | 1.0                            | 0.3   |
|   | (G)                        | 3.2      | 61.2             | 1.0                            | 30.7 | -                | 0.9                            | 0.3   |
| カ<br>オ<br>リ<br>ン                          | (A)                        | 3.8      | 45.5             | 38.6                           | -    | 1.0              | 0.4                            | 0.2   |
|   | (B)                        | 2.0      | 45.5             | 38.6                           | -    | 0.8              | 0.4                            | 0.2   |
|   | (C)                        | 1.2      | 45.3             | 38.6                           | -    | 0.8              | 0.5                            | 0.2   |
|   | (D)                        | 0.3      | 45.4             | 38.0                           | -    | 1.4              | 0.7                            | 0.2   |
| 仮<br>焼<br>カ<br>オ<br>リ<br>ン                | (A)                        | 3.8      | 53.1             | 45.1                           | -    | 0.9              | 0.4                            | 0.2   |
|   | (B)                        | 2.0      | 53.1             | 45.1                           | -    | 0.8              | 0.4                            | 0.2   |
|   | (C)                        | 0.8      | 53.1             | 45.0                           | -    | 0.8              | 0.4                            | 0.2   |
| ア<br>ル<br>ミ<br>ナ                          | (A) *0                     | 4.0      | -                | 99.4                           | -    | -                | -                              | 0.3 Na <sub>2</sub> O                       |
|   | (B) *0                     | 2.0      | -                | 99.4                           | -    | -                | -                              | 0.3 Na <sub>2</sub> O                       |
|   | (C) *1                     | 2.0      | -                | 99.6                           | -    | -                | -                              | 0.12 Na <sub>2</sub> O                      |
|   | (D) *0                     | 1.0      | -                | 99.4                           | -    | -                | -                              | 0.3 Na <sub>2</sub> O                       |
|   | (E) *1                     | 1.0      | -                | 99.6                           | -    | -                | -                              | 0.12 Na <sub>2</sub> O                      |
| 水<br>酸<br>化<br>ア<br>ル<br>ミ<br>ニ<br>ウ<br>ム | (A)                        | 2.0      | 33.8             | 64.9                           | -    | -                | -                              | 0.3   |
|   | (B)                        | 1.2      | 33.7             | 64.8                           | -    | -                | -                              | 0.3   |
| シ<br>リ<br>カ                               | (A) *2                     | 18.5     | 0.2              | 99.5                           | 0.1  | -                | -                              | -   |
|   | (B) *2                     | 15.0     | 0.2              | 99.5                           | 0.1  | -                | -                              | -   |
|   | (C) *3                     | 15.0     | 0.2              | 99.6                           | 0.1  | -                | -                              | -   |
|   | (D) *2                     | 9.1      | 0.3              | 99.4                           | 0.1  | -                | -                              | -   |
|   | (E) *3                     | 9.8      | 0.2              | 99.6                           | 0.1  | -                | -                              | -   |
|   | (F) *2                     | 6.0      | 0.3              | 99.3                           | 0.1  | -                | -                              | -   |

\*0 並ソーダアルミナ      \*2 非晶質溶融シリカ  
\*1 ローソーダアルミナ      \*3 結晶質シリカ (石英)

第 2 表 の 1

| 試<br>験<br>順<br>号 | 調 合 割 合 (wt%)                             |  |  |  |   |   | 焼成最<br>高温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 焼 結 体 の 特 性                                       |   |            |                        |                                      | 備 考   |
|------------------|---|--|--|--|---|---|--------------------------------------|---|---|------------|------------------------|--------------------------------------|---|
|                  | タ<br>ル<br>ク<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | カ<br>オ<br>リ<br>ン<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | 仮<br>焼<br>カ<br>オ<br>リ<br>ン<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | ア<br>ル<br>ミ<br>ナ<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | 水 酸 化<br>ア<br>ル<br>ミ<br>ニ<br>ウ<br>ム<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | シ<br>リ<br>カ<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) |                                      | A軸の熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | B軸の熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 気孔率<br>(%) | コーゲライト<br>結晶量<br>(wt%) | 耐熱衝撃<br>温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |   |
| 1                | 40.6 (135)                                | 14.4 (3.8)                                     | 9.0 (3.8)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (2.0)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.4   | 0.7   | 43         | 92                     | 850                                  | 参<br>考<br>例<br>(タルク組)                           |
| 2                | 40.6 (100)                                | 14.4 (2.0)                                     | 9.0 (2.0)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (2.0)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.3   | 0.5   | 41         | 92                     | 950                                  |   |
| 3                | 40.6 (50)                                 | 14.4 (2.0)                                     | 9.0 (2.0)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (1.2)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.2   | 0.4   | 37         | 93                     | 1000                                 |   |
| 4                | 40.6 (13.0)                               | 14.4 (2.0)                                     | 9.0 (2.0)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (1.2)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.2   | 0.4   | 36         | 93                     | 1050                                 |   |
| 5                | 40.6 (7.0)                                | 14.4 (2.0)                                     | 9.0 (2.0)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (1.2)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.2   | 0.4   | 34         | 93                     | 1000                                 |   |
| 6                | 40.6 (5.0)                                | 14.4 (1.2)                                     | 9.0 (2.0)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (1.2)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.3   | 0.5   | 34         | 92                     | 950                                  |   |
| 7                | 40.6 (3.2)                                | 14.4 (0.3)                                     | 9.0 (1.2)  | 10.5 (2.0)                                     | 15.5 (1.2)  | 10.0 (15.0)                               | 1400                                 | 0.5   | 0.6   | 31         | 92                     | 900                                  |   |
| 8                | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (2.0)                                     | 11.2 (2.0)   | 12.4 (4.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (15.0)                                | 1420                                 | 0.5   | 0.7   | 36         | 91                     | 850                                  | 参<br>考<br>例<br>(タルク組)<br>参<br>考<br>例<br>(アルミナ組) |
| 9                | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (2.0)                                     | 11.2 (2.0)   | 12.4 (2.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (15.0)                                | 1420                                 | 0.3   | 0.5   | 35         | 91                     | 950                                  |   |
| 10               | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (2.0)                                     | 11.2 (2.0)   | 12.4 (2.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (15.0)                                | 1420                                 | 0.2   | 0.3   | 34         | 93                     | 1050                                 |   |
| 11               | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (2.0)                                     | 11.2 (2.0)   | 12.4 (1.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (15.0)                                | 1420                                 | 0.2   | 0.3   | 33         | 92                     | 1050                                 |   |
| 12               | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (2.0)                                     | 11.2 (2.0)   | 12.4 (1.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (15.0)                                | 1420                                 | 0.1   | 0.3   | 32         | 93                     | 1100                                 |   |
| 13               | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (0.3)                                     | 11.2 (0.8)   | 12.4 (1.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (15.0)                                | 1420                                 | 0.1   | 0.2   | 31         | 93                     | 1100                                 |   |
| 14               | 40.8 (13.0)                               | 15.0 (2.0)                                     | 11.2 (2.0)   | 12.4 (2.0)                                     | 12.6 (1.2)  | 8.0 (9.1)                                 | 1420                                 | 0.1   | 0.3   | 33         | 92                     | 1050                                 |   |

第 2 表 の 2

| 試<br>験<br>No | 調 合 割 合 (wt%)                     |                                    |  |                                    |   |                                   | 焼成最<br>高温度<br>(℃) | 焼 結 体 の 特 性                                     |   |            |                         |                   | 備 考         |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------|---|---|------------|-------------------------|-------------------|-------------|
|              | タルク<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | カオリン<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | 仮焼カオ<br>リン<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | アルミナ<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | 水 酸 化<br>75ミノウム<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | シリカ<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) |                   | A軸の熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) | B軸の熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) | 気孔率<br>(%) | コージュライト<br>結晶量<br>(wt%) | 耐熱衝撃<br>温度<br>(℃) |             |
| 15           | 39.0 (7.0)                        | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (18.5)                       | 1430              | 0.2   | 0.6   | 43         | 90                      | 900               | 参考例 (シリカ粗)  |
| 16           | 39.0 (7.0)                        | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (15.0)                       | 1430              | 0.2   | 0.3   | 38         | 92                      | 1050              | 本発明         |
| 17           | 39.0 (7.0)                        | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (15.0)                       | 1430              | 0.5   | 0.8   | 43         | 89                      | 850               | 参考例 (結晶シリカ) |
| 18           | 39.0 (7.0)                        | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (9.1)                        | 1430              | 0.2   | 0.3   | 37         | 92                      | 1050              | 本発明         |
| 19           | 39.0 (7.0)                        | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (9.8)                        | 1430              | 0.4   | 0.6   | 43         | 88                      | 900               | 参考例 (結晶シリカ) |
| 20           | 39.0 (7.0)                        | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (6.0)                        | 1430              | 0.3   | 0.4   | 33         | 91                      | 1000              | 本 発 明       |
| 21           | 39.0 (13.0)                       | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (9.1)                        | 1430              | 0.2   | 0.3   | 38         | 91                      | 1050              |             |
| 22           | 39.0 (50)                         | 15.0 (1.2)                         | 7.5 (2.0)                                | 12.0 (2.0)                         | 14.5 (1.2)                                    | 12.0 (9.1)                        | 1430              | 0.2   | 0.4   | 39         | 91                      | 1000              |             |
| 23           | 41.0 (13.0)                       | 20.0 (1.2)                         | 10.0 (2.0)                               | 11.0 (2.0)                         | 12.0 (1.2)                                    | 6.0 (9.1)                         | 1420              | 0.3   | 0.5   | 32         | 91                      | 950               |             |
| 24           | 41.0 (13.0)                       | 20.0 (1.2)                         | 10.0 (0.8)                               | 11.0 (2.0)                         | 12.0 (1.2)                                    | 6.0 (9.1)                         | 1420              | 0.3   | 0.4   | 31         | 90                      | 1000              |             |
| 25           | 39.5 (13.0)                       | 13.0 (1.2)                         | 4.0 (2.0)                                | 18.0 (2.0)                         | 10.5 (1.2)                                    | 15.0 (9.1)                        | 1420              | 0.2   | 0.5   | 39         | 90                      | 950               |             |
| 26           | 39.5 (13.0)                       | 13.0 (1.2)                         | 4.0 (0.8)                                | 18.0 (2.0)                         | 10.5 (1.2)                                    | 15.0 (9.1)                        | 1420              | 0.2   | 0.4   | 37         | 91                      | 1000              |             |
| 27           | 40.2 (13.0)                       | 6.8 (1.2)                          | 3.5 (2.0)                                | 18.0 (2.0)                         | 11.5 (1.2)                                    | 20.0 (9.1)                        | 1420              | 0.3   | 0.5   | 40         | 91                      | 900               |             |

第 2 表 の 3

| 試<br>験<br>No | 調 合 割 合 (wt%)                     |                                    |  |                                    |   |                                   | 焼成最<br>高温度<br>(℃) | 焼 結 体 の 特 性                                     |   |            |                         |                   | 備 考   |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------|---|---|------------|-------------------------|-------------------|-------|
|              | タルク<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | カオリン<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | 仮焼カオ<br>リン<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | アルミナ<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | 水 酸 化<br>75ミノウム<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) | シリカ<br>(平均粒子<br>径 $\mu\text{m}$ ) |                   | A軸の熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) | B軸の熱膨張係数<br>( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) | 気孔率<br>(%) | コージュライト<br>結晶量<br>(wt%) | 耐熱衝撃<br>温度<br>(℃) |       |
| 28           | 40.2 (13.0)                       | 6.8 (1.2)                          | 3.5 (0.8)                                | 18.0 (2.0)                         | 11.5 (1.2)                                    | 20.0 (9.1)                        | 1420              | 0.2   | 0.5   | 39         | 92                      | 950               | 本 発 明 |
| 29           | 40.5 (13.0)                       | 12.5 (3.8)                         | 8.5 (3.8)                                | 14.0 (1.0)                         | 14.0 (1.2)                                    | 10.5 (9.1)                        | 1400              | 0.3   | 0.5   | 37         | 93                      | 950               |       |
| 30           | 40.5 (13.0)                       | 12.5 (2.0)                         | 8.5 (2.0)                                | 14.0 (1.0)                         | 14.0 (1.2)                                    | 10.5 (9.1)                        | 1400              | 0.2   | 0.3   | 36         | 92                      | 1050              |       |
| 31           | 40.5 (13.0)                       | 12.5 (1.2)                         | 8.5 (0.8)                                | 14.0 (1.0)                         | 14.0 (1.2)                                    | 10.5 (9.1)                        | 1400              | 0.1   | 0.3   | 35         | 92                      | 1050              |       |
| 32           | 40.5 (13.0)                       | 12.5 (0.3)                         | 8.5 (0.8)                                | 14.0 (1.0)                         | 14.0 (1.2)                                    | 10.5 (9.1)                        | 1400              | 0.0   | 0.3   | 34         | 92                      | 1100              |       |
| 33           | 40.3 (13.0)                       | 18.7 (2.0)                         | 10.0 (2.0)                               | 21.0 (2.0)                         | —   | 10.0 (9.1)                        | 1430              | 0.3   | 0.4   | 34         | 91                      | 950               |       |
| 34           | 40.3 (13.0)                       | 18.7 (1.2)                         | 10.0 (2.0)                               | 21.0 (1.0)                         | —   | 10.0 (9.1)                        | 1430              | 0.2   | 0.4   | 32         | 92                      | 1000              |       |
| 35           | 40.3 (13.0)                       | 18.7 (1.2)                         | 10.0 (0.8)                               | 21.0 (1.0)                         | —   | 10.0 (9.1)                        | 1430              | 0.2   | 0.4   | 31         | 92                      | 1000              |       |
| 36           | 40.0 (13.0)                       | 25.0 (2.0)                         | 21.0 (2.0)                               | 14.0 (2.0)                         | —   | —                                 | 1420              | 0.6   | 0.8   | 34         | 88                      | 800               | 参 考 例 |

- ローソーダアルミナ使用
- 結 晶 質 シ リ カ 使 用
- 1 水銀圧入法 全細孔容積換算値 (コージュライト真比重2.52とした)
- 2 X線回折  $\text{ZnO}$  内部標準による定量値
- 3 電気炉への投入 30分保持、室温への取出での耐久温度

第2表の結果から、平均粒子径5~100 $\mu\text{m}$ のタルク、平均粒子径2 $\mu\text{m}$ 以下のアルミナ、平均粒子径15 $\mu\text{m}$ 以下の高純度非晶質シリカを使用した試験№2~6、9~14、16、18および20~35は、本発明で規定するA軸およびB軸の熱膨脹係数を満たすことがわかった。

また、タルク粒度が本発明外の試験№1、7、アルミナ粒度が本発明外の試験№8、シリカ粒度が本発明外の試験№15、結晶シリカを使用した試験№17、19は、それぞれ本発明で規定するA軸およびB軸の熱膨脹係数を満たさないこともわかった。

さらに、第1図、第2図より、耐熱衝撃温度が熱膨脹係数と逆比例し、その相関はB軸の熱膨脹係数との間で顕著であることが、また第3図より、本発明では公知例である特公昭57-28390と同粒度のタルクを用いているが、高純度非晶質シリカと微粒アルミナの併用により熱膨脹係数を極めて小さくすることができることがわかった。

### 実施例2

第2表に示した試料のうち数種類の試料を実施例1と同様の方法で準値し、各試料の最小ドメイン長径、コージェライト結晶平均長さ、アスペクト比1.5以上の結晶量比、ハニカム壁面（ハニカム押出方向平行面）上でのコージェライト結晶の1比（ $I(110) / (I(110) + I(002))$ ）をそれぞれ求めた。結果を第3表に示す。

第3表において、最小ドメイン長径は各試料のSEM写真より確認できる最小ドメインの長径から求めた。また、コージェライト結晶平均長さおよびアスペクト比1.5以上の結晶量比は、同じく各試料のSEM写真より無作為にコージェライト結晶を選択し、各結晶の長さと幅を測定するとともにアスペクト比を計算して求めた。

第 3 表

| 試 験 №    | 最小ドメイン<br>長径 ( $\mu\text{m}$ ) | コージェライト結晶<br>平均長さ ( $\mu\text{m}$ ) | アスペクト比1.5<br>以上の結晶量比<br>(%) | ハニカム壁面1比<br>$\left( \frac{I(110)}{I(110)+I(002)} \right)$ |
|----------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---|
| 3 (本発明)  | 30                             | 2.0                                 | 85                          | 0.82  |
| 6 (本発明)  | 20                             | 1.0                                 | 80                          | 0.78  |
| 8 (参考例)  | 10 *3                          | 0.7                                 | 60                          | 0.74  |
| 12 (本発明) | 30                             | 3.0                                 | 90                          | 0.84  |
| 14 (本発明) | 30                             | 2.5                                 | 85                          | 0.86  |
| 17 (参考例) | 10 *3                          | 0.8                                 | 50                          | 0.74  |
| 20 (本発明) | 30                             | 1.5                                 | 85                          | 0.80  |
| 26 (本発明) | 20                             | 3.0                                 | 90                          | 0.86  |
| 30 (本発明) | 30                             | 4.0                                 | 85                          | 0.86  |
| 32 (本発明) | 20                             | 3.5                                 | 85                          | 0.88  |
| 36 (参考例) | 10 *3                          | 0.8                                 | 30                          | 0.72  |

\*3 コージェライト自形結晶が不明確な部分が多く、確定できるドメインが少ない。

第3表の結果から、本発明の一部の試料においては、最小ドメイン長径は $20\mu\text{m}$ 以上、コーゼライト結晶の平均長さは $1\sim 5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $1.5$ 以上の結晶量比は $80\%$ 以上の範囲にあることがわかり、これらの範囲は本発明における好ましい範囲であることがわかった。さらに、ハニカム壁面の $1$ 比は $0.78$ 以上が好ましい範囲であることがわかった。

また、第5図(a)、(b)に試験№32(本発明)の50倍および2000倍のSEM写真を、第6図(a)、(b)に試験№36(参考例)の50倍および2000倍のSEM写真を示した。さらに、第7図には第5図(a)に示したSEM写真の各領域を説明するための図を示した。

第5図(a)、(b)および第7図とから、本発明の試料№32のものにあっては、C軸方向に伸びた平均長さ $3.5\mu\text{m}$ の長柱状のコーゼライト自形結晶が非常に発達し、長形 $20\mu\text{m}$ 以上のドメインを形成していることがわかる。また、アスペクト比 $1.5$ 以上の結晶が全体の $85\%$ を占めており、マイクロクラックもドメイン内結晶C軸方向にそったもの

クラックがコーゼライトハニカムの低膨脹化に寄与していることを示している。

さらにまた、第9図に試験№32(本発明)と№36(参考例)の $1200^\circ\text{C}$ までの熱膨脹ヒステリシス曲線を示す。第9図から、試験№32の最大ヒステリシス量(加熱時膨脹曲線と冷却時収縮曲線の同一温度での熱膨脹率差の最大値)が $0.086\%$ 、試験№36の最大ヒステリシス量が $0.068\%$ である。最大ヒステリシス量の大きさはマイクロクラックの量や低膨脹化への寄与の大きさを表わすと考えられ、№32と№36は微構造観察でマイクロクラックの量に大きな差は認められないことから、低膨脹化に対するマイクロクラックの効果は№32の方が大きいことを示している。

(発明の効果)

以上詳細に説明したところから明らかなように、本発明によれば、気孔率 $30\%$ を超え $42\%$ 以下であって、 $40\sim 800^\circ\text{C}$ の間の熱膨脹係数 A軸： $0.3\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下、B軸： $0.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の耐熱性、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得ら

が多い。第5図(a)に示す50倍SEM写真で拡大すれば、自形結晶及びドメインを確認することができる。また、大きなドメインは長径が $100\mu\text{m}$ 以上にもなり、SEMでの確認が困難となる。

これに対し、第6図(a)、(b)に示される試料№36の参考例にあっては、ほとんどの部分でコーゼライト自形結晶が認められず、確認できる自形結晶の平均長さも $0.8\mu\text{m}$ である。従って、ドメインの形成も比較的小さいもの(長径 $10\mu\text{m}$ 以上)がごく一部に認められるだけである。第6図(b)に示す2000倍写真は自形結晶が比較的発達した部分であるが、ここでもアスペクト比が $1.5$ 以上の結晶は少く、全体では $30\%$ しか認められない。また、マイクロクラックも存在するが、コーゼライト結晶との関係は明確でない。

さらに、第8図(a)、(b)に試験№32(本発明)の同一視野における常温及び $800^\circ\text{C}$ におけるSEM写真を示す。第8図(a)、(b)の比較により、常温で開いているマイクロクラックが $800^\circ\text{C}$ ではほぼ完全に閉じているのが確認でき、このことはマイクロ

れる。従って本発明は、産業上極めて有用であり、特に高い耐熱性、耐熱衝撃性が要求されている自動車排ガス浄化装置のマニホルド化、高速運転に伴うセラミック触媒担体に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はA軸の熱膨脹係数と耐熱衝撃温度との関係を示すグラフ、

第2図はB軸の熱膨脹係数と耐熱衝撃温度との関係を示すグラフ、

第3図はタルク平均粒子径と熱膨脹係数との関係を示すグラフ、

第4図はハニカム構造体の一例を示す斜視図、

第5図(a)、(b)は試験№32の結晶の構造を示す50倍および2000倍のSEM写真、

第6図(a)、(b)は試験№36の結晶の構造を示す50倍および2000倍のSEM写真、

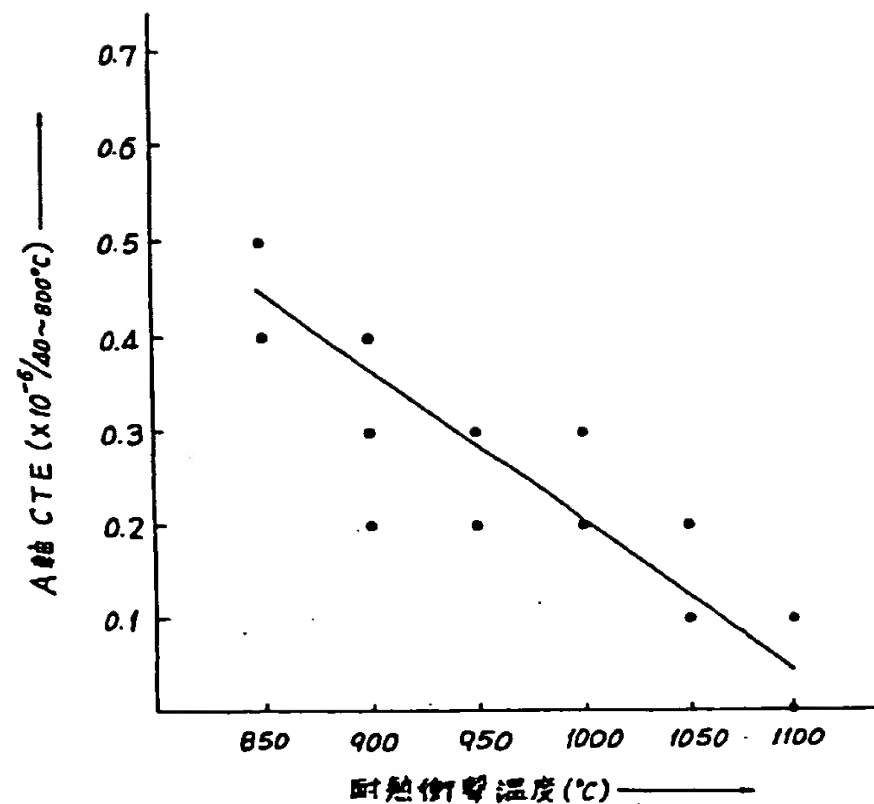
第7図は第5図(a)に示したSEM写真の各領域を説明するための図、

第8図(a)、(b)は試験№32の同一視野における常温および $800^\circ\text{C}$ の結晶の構造を示すSEM写真、



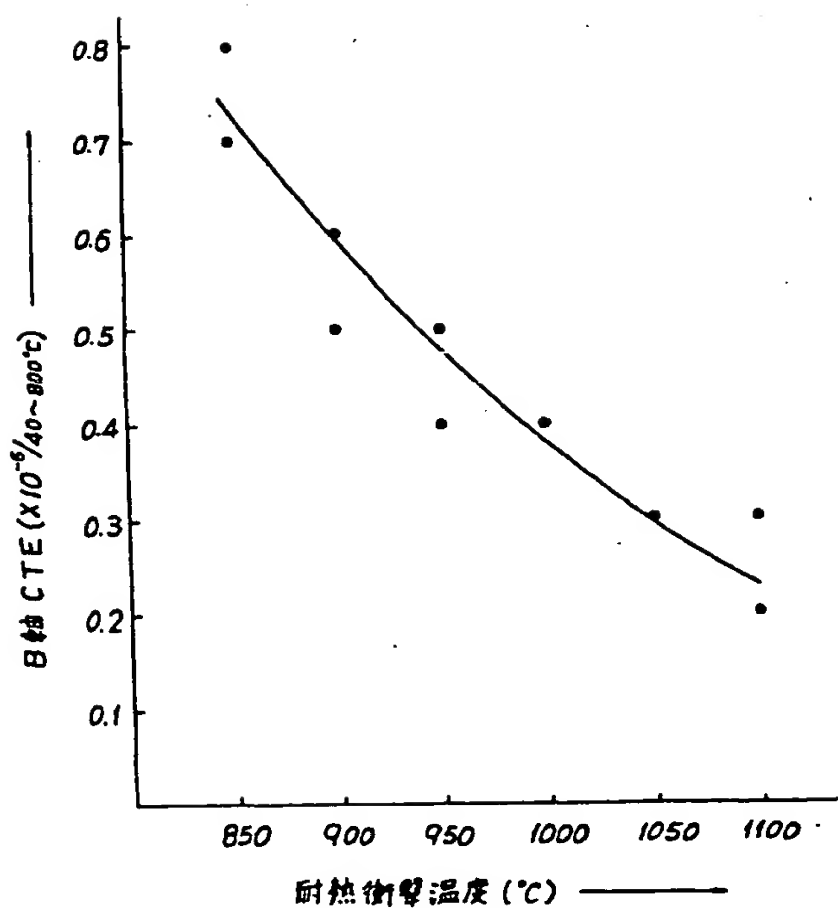
第9図は試験片32と片36の1200℃までの熱膨張ヒステリシス曲線を示す図である。

第1図

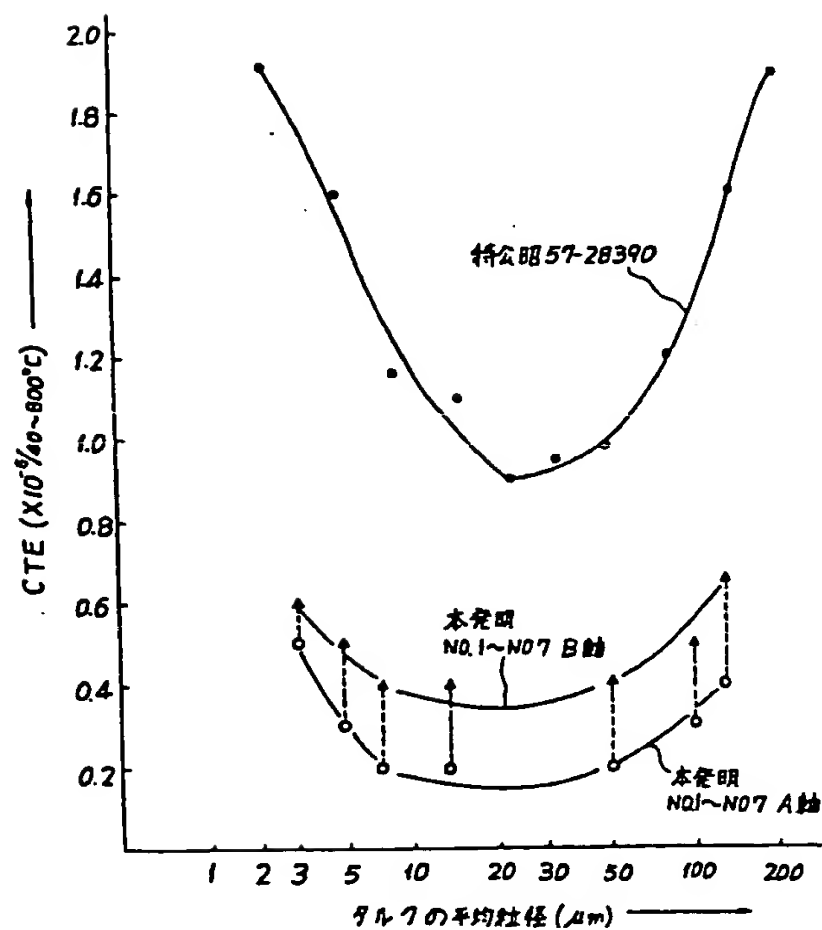


特許出願人 日本碍子株式会社  
代理人弁理士 杉村 曉 秀  
同 弁理士 杉 村 興 作

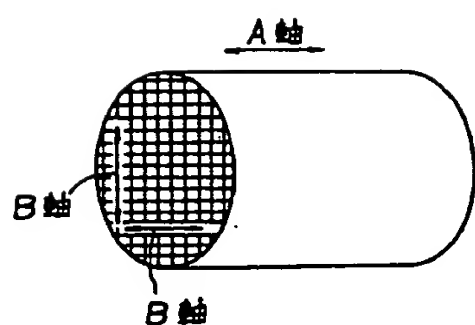
第2図



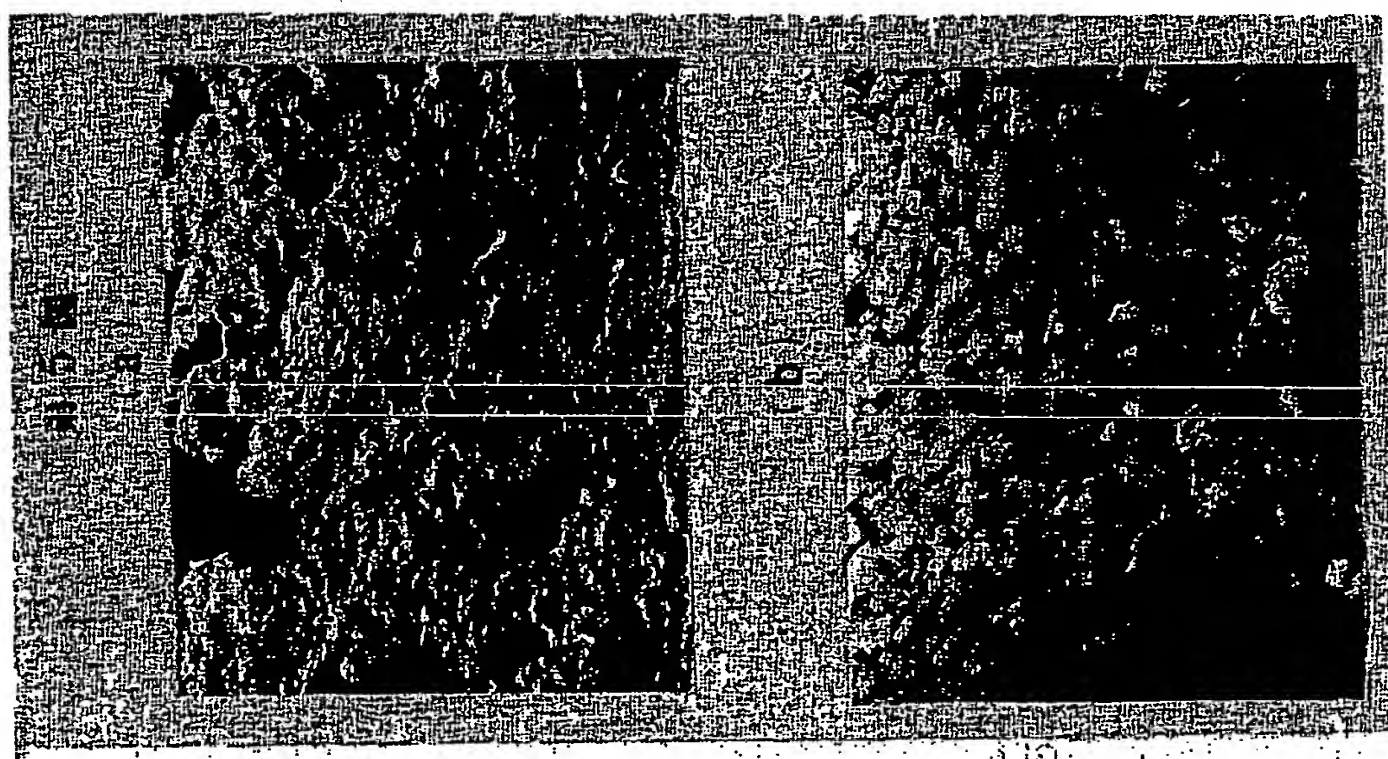
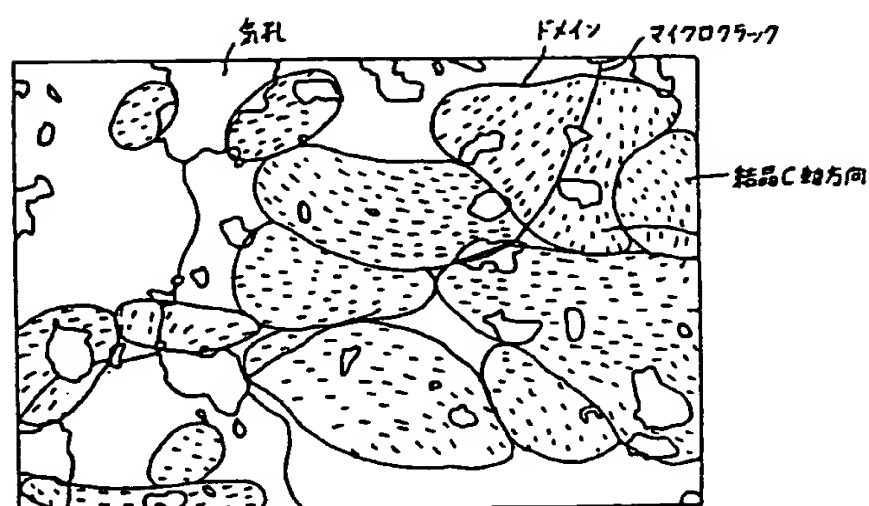
第3図

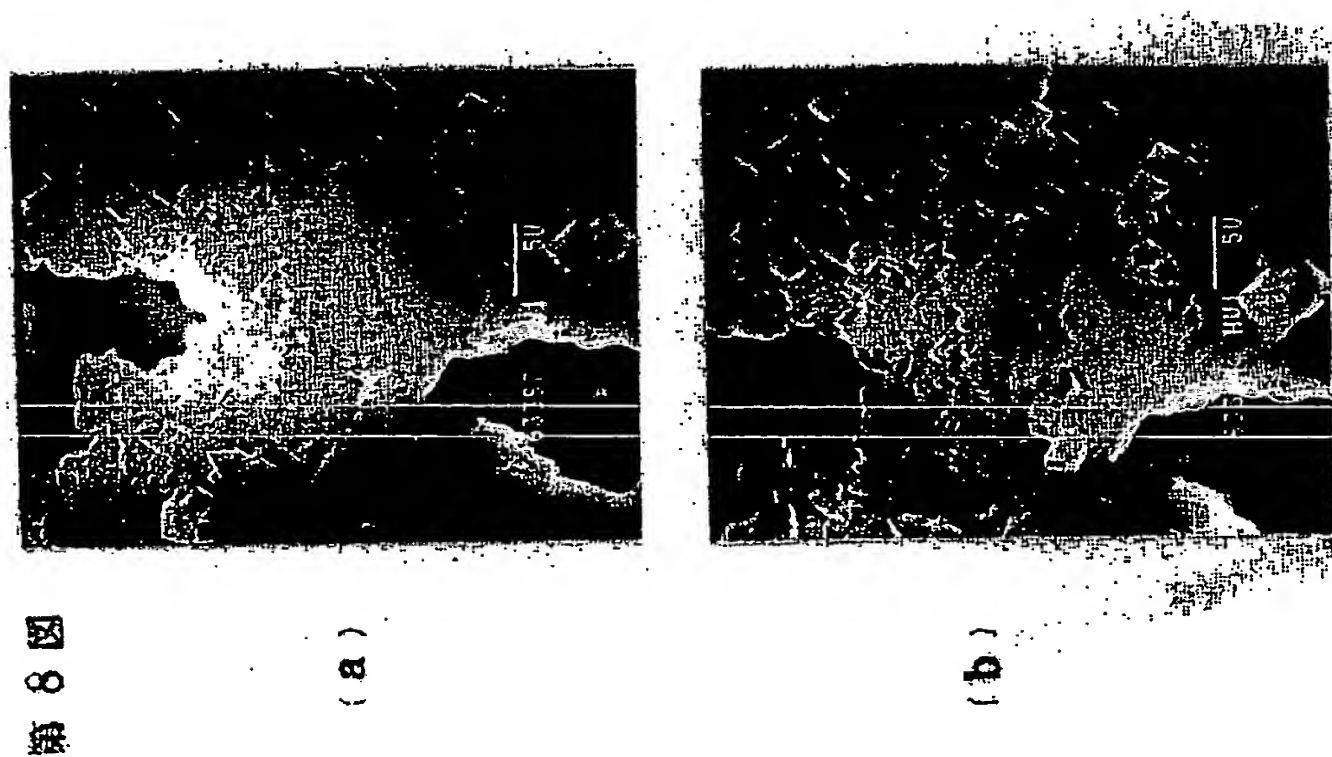
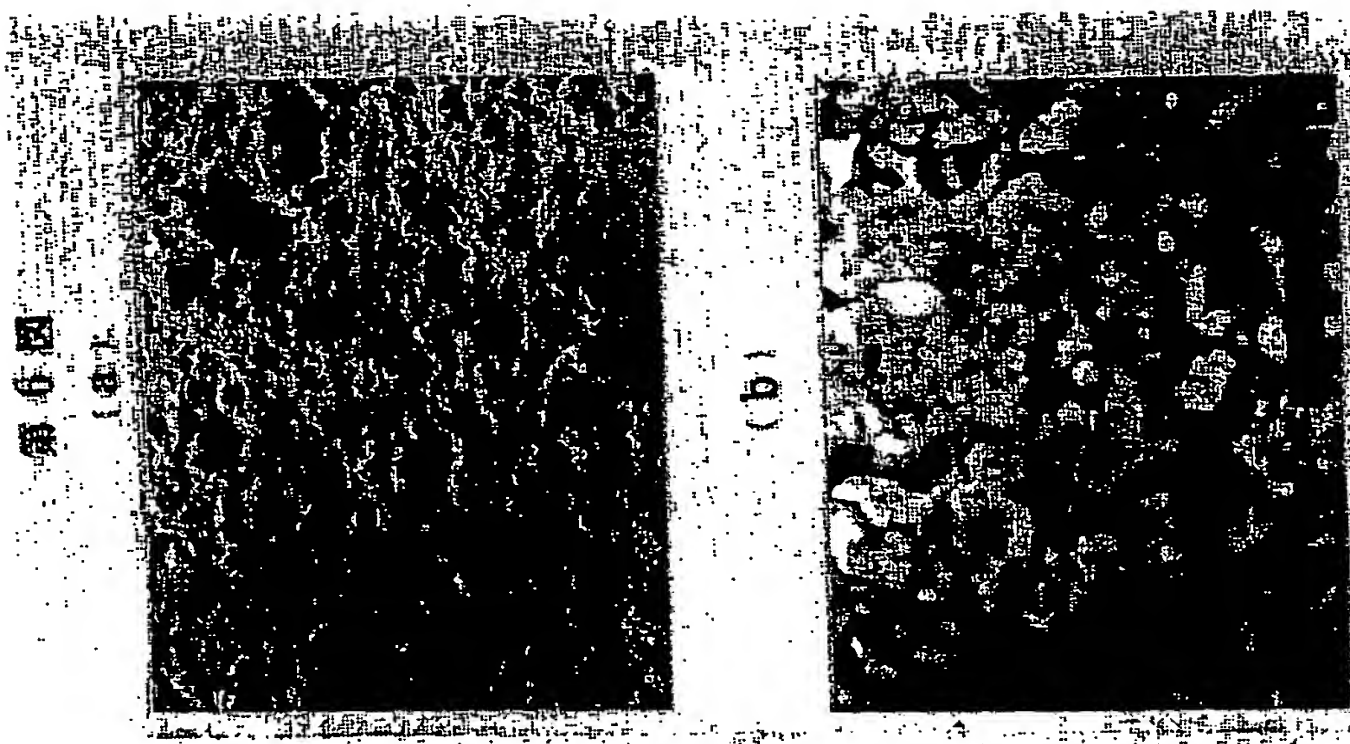


第 4 図



第 7 図





第 9 図

